

BEST AVAILABLE COPY

Laminated film, useful for gas or liquid separation, comprises polyaniline having porous base layer consisting of ethylcellulose, polyetheramide/-imide or cellulose acetate

Patent number: DE19916802
Publication date: 2001-10-25
Inventor: ILLING GERHARD (DE)
Applicant: ILLING GERHARD (DE)
Classification:
- **International:** **B01D53/22; B01D69/12; B01D71/72; C08J7/04; B01D53/22; B01D69/00; B01D71/00; C08J7/00;** (IPC1-7): C08L79/02; B01D53/22; B01D61/00; C08J5/12; C08J5/18; C08L101/12
- **European:** B01D53/22M; B01D69/12; B01D69/12D; B01D71/72; C08J7/04L
Application number: DE19991016802 19990414
Priority number(s): DE19991016802 19990414

Report a data error here

Abstract of DE19916802

A laminated (multilayer) film comprises polyaniline and one or more polymer layers whereby a porous base layer consisting of ethylcellulose polyetheramide/-imide, polyvinylidene difluoride, cellulose acetate or polyacrylonitrile is applied onto a polyaniline film from the liquid phase. Independent claims are included for; (1) Process for the pretreatment and cross-linking and/or combination of a polyaniline film with polymer compounds by preparation of a polyaniline film having a solvent content of 1-30 wt.%; and (2) Process for the removal of a laminated film from the surface of a substrate support material by use of mixtures of alkanes/alkanones and alcohols with water.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 16 802 A 1**

⑦① Aktenzeichen: 199 16 802.4
⑦② Anmeldetag: 14. 4. 1999
⑦③ Offenlegungstag: 25. 10. 2001

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 L 79/02
C 08 L 101/12
C 08 J 5/12
C 08 J 5/18
B 01 D 53/22
B 01 D 61/00

DE 199 16 802 A 1

⑦① Anmelder:
Illing, Gerhard, 26721 Emden, DE

⑦② Erfinder:
gleich Anmelder

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Rechercheantrag gem. Paragraph 43 Abs. 1 Satz PatG ist gestellt

⑤④ **Verbundmembran auf Polyanilinbasis**

⑤⑦ Die beschriebene Erfindung besteht aus einem auf bestimmte Weise auf einem Substrat hergestellten Polyanilinfilm.

Der Polyanilinfilm wird derart mit Lösungsmitteln und Wärme behandelt, daß dieser sich oberflächlich mit ausgewählten Kunststoffen vernetzen kann.

Ein derart modifizierter Polyanilinfilm wird mit Polymeren vernetzt, die poröse Basisstrukturen ausbilden.

In einem Bad, bestehend aus einem Lösungsmittel (Alkohol, Alkanon, Alkan) Wasser-Gemisch, wird die erhaltene Kompositfolie vom Substrat abgelöst.

Als Resultat bildet das Polyanilin eine sehr dünne, geschlossene Schicht, welche von einer porösen, mechanisch stabilen Basisschicht getragen wird.

DE 199 16 802 A 1

Beschreibung

[0001] Beschrieben sind die Eigenschaften und die Anwendungsmöglichkeiten von Verbundmembranen, bestehend aus einer geschlossenen Schicht des elektrisch leitfähigen Polymers Polyanilin auf geeigneten porösen Kunststoffträgern.

[0002] Aufgrund der besonderen Eigenschaften des intrinsisch leitfähigen Polyanilins (seiner polyanionischen Struktur und spezifischen Morphologie, welche durch gezieltes Dotieren durch Einfügen oder Extraktion von Anionen verschiedener Größe modifizierbar ist), in Verbindung mit Polymeren, welche stabilisierende, hochporöse Basisstrukturen ausbilden können, ergeben sich folgende Einsatzmöglichkeiten der Erfindung:

- Gastrennung, Separation von Flüssigkeiten
- Separation von Flüssigkeiten mittels Pervaporation
- Reinigung oder Konzentrierung von wässrigen Elektrolytlösungen
- Elektroden für verschiedene elektrochemische Vorrichtungen
- Sensoren.

Eine Einflußnahme auf die Trenneigenschaften kann erfolgen durch:

- Dotieren/Entdotieren
- Dotieren mit Polymeren
- Oxidation/Reduktion
- chemische und thermische Modifikationen.

Stand der Technik

[0003] In der jüngeren Vergangenheit sind vermehrt Anstrengungen unternommen worden, die besonderen Eigenschaften des intrinsisch leitfähigen Polymers Polyanilin für Trennaufgaben einzusetzen [(1) Mark R. Anderson, Benjamin R. Mattes, Richard B. Kaner; " Conjugated polymer films for Gas Separations; Sience; 7th June 1991, Vol. 252, 1412-1415].

[0004] Das nachfolgende Schema (Abb. 4) zeigt, in welche Formen sich das Polyanilin durch Dotieren, Ent-Dotieren, Reduzieren und Oxidieren überführen läßt: Zu einer Membran verarbeitet, zeigt Polyanilin in seinen verschiedenen Zuständen unterschiedliche Durchlässigkeiten für verschiedene Gase und Flüssigkeiten oder deren Mischungen.

[0005] In verschiedenen Veröffentlichungen werden Polyanilinfilme für verschiedene Trennaufgaben eingesetzt. Diese Filme wurden durch das Eindampfen auf geeigneten Substraten aus der Emeraldin Base, welche, in N-Methylpyrrolidon dispergiert ist, hergestellt. Die Dispersion wird hierfür auf ein ebenes Substrat gegossen und auf 125°C erhitzt. Durch das Verdampfen des Lösungsmittels bildet sich so ein geschlossener Polyanilinfilm aus.

[0006] Bei Stofftrennungsaufgaben versucht man, das für die Stofftrennung verantwortliche Material möglichst dünn zu halten, um einen möglichst hohen Durchsatz des gewünschten Produktes durch die Membran zu erhalten. Die Membran sollte gleichzeitig stabil genug sein, um hohen Drücken standzuhalten.

[0007] Je besser die mechanischen Eigenschaften der Membran sind, desto weniger anfällig ist diese gegenüber Beschädigungen (Defektstellen), welche zu einer drastischen Verringerung ihrer Trenneigenschaften führen.

[0008] Bislang werden Membranen aus Polyanilin aus ei-

ner Dispersion von Polyanilin in geeigneten Lösungsmitteln (z. B. N-Methylpyrrolidon) durch Aufgießen auf geeignete Substrate und anschließendes Abdampfen des Lösungsmittels gewonnen. Die so gewonnenen Membranen sind vor allem in ihrer dotierten Form mechanisch wenig belastbar und brüchig und ferner ohne Defektstellen nicht unter 10 µm-Dicke herstellbar [(1) S. Kuwabata, C. R. Martin; Journal of Membrane Science 91 (1994) 1-12].

[0009] Es sind keine Herstellungsmethoden bekannt, mit denen ein Polyanilinfilm derart mit Polymeren vernetzt wird, daß ein defektstellenfreier Film aus Polyanilin (Schichtdicke 0,05-5 µm) fest an einem Polymer anhaftet, der durch bestimmte Verfahrensweisen eine poröse Stützstruktur ausbildet.

Herstellungsbeispiel für Polyanilin und Polyanilin/Kunststoff-Verbundmembran

Herstellung von Polyanilin (C₆H₄NH)_∞ (Emeraldinbase)

[0010] Reagentien:

C₆H₅NH₂, NH₄OH, HCl, (NH₄)₂S₂O₈, H₂O dest.

[0011] Chemische Synthese von Polyanilin [(3) Journal of Applied Polymer Science, Vol. 62, 1427-1428 (1996)]:

Das Polyanilin wird durch oxidative Polymerisation hergestellt. In einem Erlenmeyerkolben wird Anilin (0,4 mol; 37,2 g) in 500 ml 1N HCl gelöst. In einem anderen Erlenmeyerkolben wird Ammoniumperoxodisulfat (0,1 mol; 22,8 g) in 500 ml 1N HCl gelöst.

Beide Lösungen werden im Eisbad gekühlt. Unter Rühren wird das Oxidant langsam in zu der Monomerlösung gegeben. Die Reaktionsmischung verbleibt 1 h im Eisbad und wird dann auf Raumtemperatur gebracht und kann dann weitere 3 h reagieren.

Hiernach wird der entstandene grüne Niederschlag herausgefiltert, gründlich mit Wasser und Methanol gespült und im Vakuum getrocknet.

Das Emeraldin Salz wird durch Dispergieren des unlöslichen Pulvers in einem Überschuß von 1M NH₄OH Lsg. deprotoniert. Dies wandelt das Emeraldin-Salz in die blaue Emeraldin-Base um, welche ebenfalls wasserunlöslich ist.

Die Emeraldin-Base wird herausgefiltert und gesammelt, mit destilliertem Wasser und Methanol gewaschen und wiederum vakuumgetrocknet.

Herstellungsbeispiel für die Polyanilin/Kunststoff-Verbundmembran (Erfindung)

Ausführliche Beschreibung der Herstellung der Polyanilin/Kunststoff-Verbundmembran

Die N-Methylpyrrolidon (NMP)-Dispersion von Polyanilin wird durch langsames Zufügen des Polymers zum NMP hergestellt. Die Zugabe des Polyanilines erfolgt unter ständiger Rührung, welche nach erfolgter Zugabe weitere 12 h andauert.

Je nach Anforderung an die Dispersion kann diese zentrifugiert werden, um verbliebene Feststoffpartikel zu entfernen.

Zur Herstellung eines mit anderen Polymeren vernetzbaren Polyanilinfilmes wird die resultierende Lösung auf ein entsprechend vorbereitetes Substrat (Glasplatte) überführt und das Lösungsmittel bei maximal 50°C derart im Konvektionsofen verdampft, daß die Oberfläche des Filmes noch soviel NMP enthält (1-30 Gew.-%), daß diese flexibel und weich ist. Dies ist erforderlich, damit sich die Polyanilinoberfläche mit anderen Kunststoffen vernetzen

kann.

[0019] Der Polyanilinfilm kann jetzt mit geeigneten, z. B. in NMP oder anderen geeigneten Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Tetrahydrofuran (THF) löslichen Polymeren beschichtet werden. Hierzu wird eine z. B. 5%ige Lösung der geeigneten Kunststoffe (Ethylcellulose, Polyetheramid/-imid, Polyvinylidendifluorid, Celluloseacetat, Polyacrylnitril) in geeigneten Lösungsmitteln hergestellt.

[0020] Mit dieser Polymerlösung wird dann der sich auf dem Glassubstrat befindende Polyanilinfilm beschichtet. Während des anschließenden Abdampfens des Lösungsmittels im Konvektionsofen vernetzt sich der Polyanilinfilm derart mit dem aufgetragenen Polymer, daß in der geschaffenen Verbundmembran das Polyanilin fest mit dem entsprechenden Kunststoff verbunden ist.

[0021] Der Abdampfvorgang der Lösungsmittels wird derart eingestellt, daß sich hochporöse Strukturen in dem aufgetragenen Kunststoff bilden und mit Verminderung des Lösungsmittelanteiles eine stabile Basisstruktur entsteht.

[0022] Die derart hergestellte Kompositfolie wird dann z. B. in ein Isopropanol/Wasser-Gemisch eingetaucht und kann nach mehrstündigem Einwirken des Lösungsmittelgemisches auf die Verbundmembran vom Substrat abgelöst werden.

[0023] Man erhält somit eine stabile Verbundmembran, deren mechanischen Eigenschaften weitgehend von dem Kunststoff bestimmt werden, welcher zur Beschichtung des Polyanilinfilmes verwendet wurde. Je nach Menge der eingesetzten Polyanilindispersion pro Flächeneinheit kann die Dicke der Polyanilinschicht frei gewählt werden. Dünne, mit den erwähnten Kunststoffen vernetzte und defektstellenfreie Polyanilinschichten (5–0,05 µm) lassen sich somit herstellen.

[0024] Als Membran für Trennaufgaben eingesetzt steht nun eine Membran zur Verfügung, die volle selektive Wirkung von Polyanilin besitzt, aber, bedingt durch die äußerst dünne Polyanilinschicht eine hohe Stoffdurchlässigkeit zeigt. Der weitere Polymeranteil der Verbundmembran stellt kein größeres Hindernis für die Stofftrennung dar, da dieser hochporöse Strukturen bildet, welche in erster Linie der Stabilisierung des Polyanilinfilmes dienen.

[0025] Erfordert es das Einsatzgebiet der Membran, kann die Polyanilinschicht der erwähnten Verbundmembran mit organischen oder anorganischen Säuren dotiert und mit Basen wieder entdotiert, oder gemäß dem Reaktionsschema in Fig. 1 von der oxidierten Form in die reduzierte oder umgekehrt überführt werden.

Eigenschaften der neuen Erfindung

- Die vergleichsweise hohe Durchlässigkeit der Erfindung ermöglicht es, "schaltbare" Membranen herzustellen: Die Durchlässigkeit von Gasen und Flüssigkeiten ändert sich in dem Augenblick, in dem bestimmte Säuren in das Polymer eingelagert werden, und das Polyanilin in einen elektrisch leitfähigen Zustand überführt wird. Während eines Trennvorganges kann somit durch gezieltes Einbringen von Säuren und Basen die Trenneigenschaft der Membran eingestellt werden.
- Die Erfindung ermöglicht es erstmals, die sich aus der reversiblen Umwandlung des Polyanilins von seinem nicht dotierten (Isolator) in seinen dotierten (elektrisch leitfähigen) Zustand ergebenden veränderten Stoffdurchlässigkeiten "in situ" zu beobachten und nutzbar zu machen.
- Die neuentwickelte Verbundmembran zeigt eine erheblich verbesserte mechanische Qualitäten (Druckstabilität, Reiß- und Zugfestigkeit, Bruchstabilität) als

reine Polyanilinfolien. Gleichzeitig kann, bedingt durch die geringe Schichtdicke des Polyanilins, eine vergleichsweise hohe Durchlässigkeit für eine gewünschte Spezies eines zu trennenden Substanzgemisches erreicht werden.

– Aufgrund der beschriebenen verbesserten Eigenschaften der Erfindung im Vergleich zu reinen Polyanilinmembranen kann die beschriebene Erfindung in neben dem Einsatz als Membran ganz neuen Gebieten eingesetzt werden, bei der die spezifisch verbesserten Eigenschaften zum Tragen kommen.

– Aufgrund der neuen Eigenschaften kommt eine Folie aus den beschriebenen Materialien u. a. zur Abschirmung von elektromagnetischer Strahlung, zur Abschirmung von IR-Strahlung, dem Einsatz als Trennmembran in Brennstoffzellen oder für Sensor-Anwendungen in Betracht.

– Durch die vergleichsweise hohe Gasdurchlässigkeit werden der Wissenschaft Möglichkeiten eröffnet, Eigenschaften des Polyanilins bzw. physikalische Effekte zu erfassen, die bislang nicht untersucht werden konnten.

Hierzu zählen zum Beispiel die Gasdurchlässigkeit für N₂, O₂, CO₂, CH₄ (und weiteren Gase) von vollständig dotiertem Polyanilin oder Permeations-Effekte, welche von elektrischen Feldern auf die Gastrenneigenschaften von Polyanilinfilmen ausgeübt werden.

Aufbau und Charakterisierung der Verbundmembran auf Polyanilinbasis an einem Beispiel

[0026] Die Abb. 1 und 2 zeigen Verbundmembranen auf Polyanilinbasis in einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme. Der Vergrößerungsfaktor ist 1000.

[0027] Gut zu erkennen ist die dünne Polyanilinschicht, die sich jeweils auf dem oberen Bildabschnitt farblich von der Trägerschicht abhebt. Die tragende Schicht besteht in den ausgewählten Beispielen aus PVDF und Celluloseacetat.

[0028] Sehr gut kann man auf den Aufnahmen die poröse Struktur der Trägermaterialien erkennen.

[0029] Durch die gewählten Verfahrensparameter (s. Patentbeschreibung) entstehen in den Trägermaterialien hochporöse Strukturen, die im Falle des PVDF gesinterten, langgezogenen Kugeln ähneln oder im Falle des Celluloseacetates ungeordnete poröse Strukturen entstehen lassen.

[0030] Die Abb. 3 zeigt ein typisches IR-Spektrum einer nicht dotierten (untere Linie) und einer dotierten (obere Linie) Polyanilinschicht.

Vergleich eines reinen Polyanilinfilmes mit der Verbundmembran (Erfindung)

[0031] Der Vergleich des Gasflusses durch reine Polyanilinfilme und die Verbundmembran (Erfindung) zeigt erheblich höhere Gasdurchflüsse durch die Verbundmembran.

[0032] Bei diesen Grafiken können nur die "as cast"-Membranen verglichen werden, da die Dotierung (wie auch die Ent-Dotierung) des Verbundfilmes im Gegensatz zum reinen Film nur an der Oberfläche stattfindet.

[0033] Aus den Permeabilitäten der verschiedenen Gase durch die Verbundmembran [Abb. 6] ist ersichtlich, daß diese defektstellenfrei ist, da die berechneten Trennfaktoren ($\alpha = P_{\text{Pe}_1}/P_{\text{Pe}_2}$) für die jeweiligen Gaspaare weit über der für poröse Materialien typischen Knudsen-Diffusion liegt.

[0034] Der Gasfluß durch die Kompositmembran [Abb. 6] ist 5–10fach höher, als durch die reine Polyanilinmembran [Abb. 5].

[0035] Die in der Literatur (s. (1)) angegebenen Schichtdicke der reinen Polyanilinmembranen ist bis zu 100 µm, so daß die schichtdickenabhängige Gasdurchlässigkeit ($PE = \text{Nm}^3/\text{bar} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^2$) der Verbundmembran auf Polyanilinbasis (Erfindung) um bis den Faktor 100 über den Literaturwerten liegt.

Veränderung der Gasdurchlässigkeit der Verbundmembran (Erfindung) durch Veränderung des Dotierzustandes

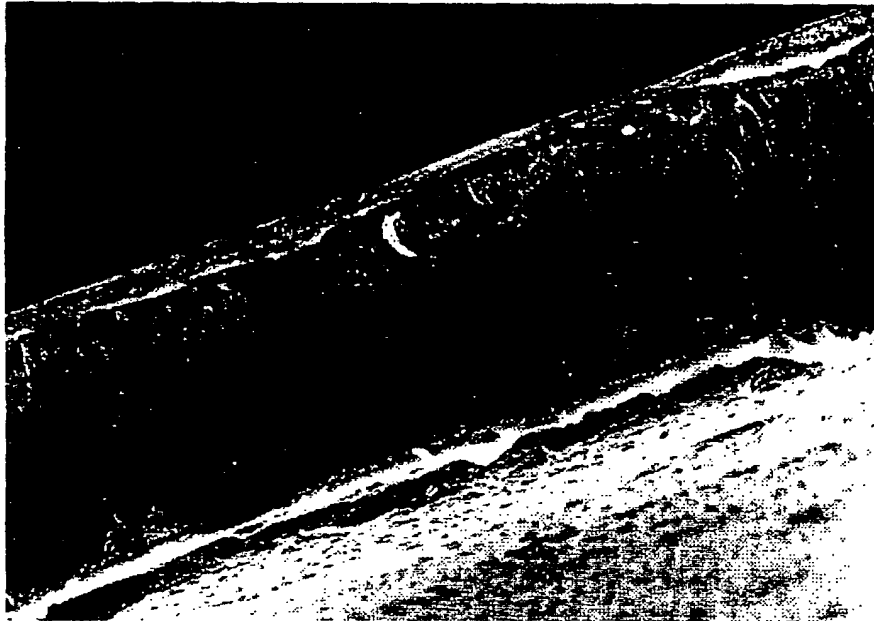
[0036] Die Verbundmembran (Erfindung) ermöglicht es erstmals, den Effekt des Dotierens auf die Gasdurchlässigkeit für verschiedene Gase "in situ" meßbar zu machen.
 [0037] Das "Schalten" von dotiert auf undotiert und/oder umgekehrt [Abb. 7 und 8] ermöglicht eine Einstellung der gewünschten Trenneigenschaften der Membran.
 [0038] Läßt man ein Gas (hier Wasserstoff, s. Abb. 7 u. 8) durch die Verbundmembran in ein Behältnis permeieren, so zeigt die Veränderung der Steigung (engl. slope) des gegen die Zeit aufgetragenen Druckes eine Änderung der Permeabilität und damit des Dotierzustandes an.
 [0039] Die Druckanstiegskurven für die verschiedenen Gase ändern sich somit mit dem Dotierzustand.
 [0040] Aufgrund der in dieser Kunststoff/Polyanilin-Verbundmembran benutzten Polyanilin-Schichtdicke von ca. 1 µm, welche bisher bei Kunststoff/Polyanilin-Verbundmembran defektstellenfrei nicht realisierbar war, sind dies nach bestem Wissen und Gewissen des Antragstellers die ersten derart durchgeführten Beobachtungen.

Patentansprüche

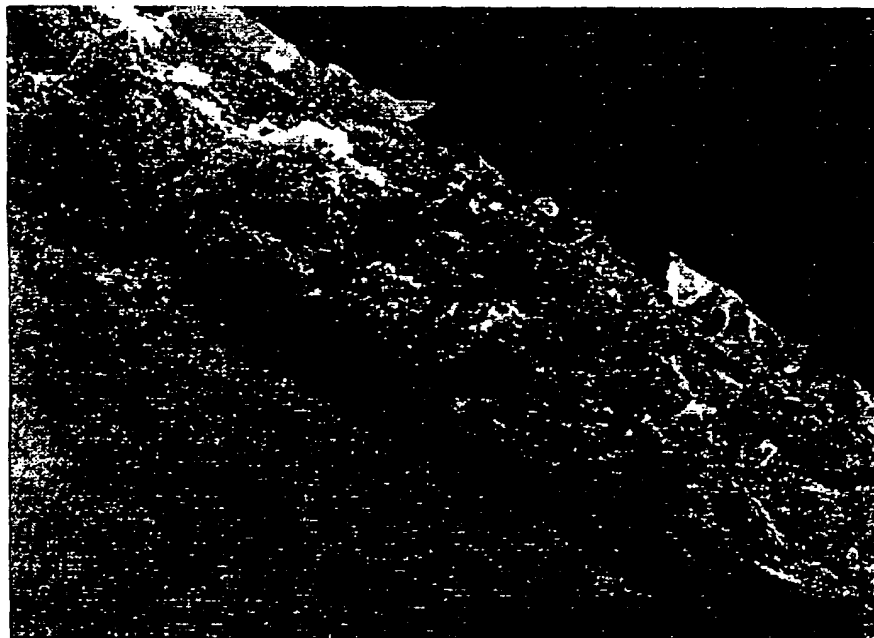
1. Verbundfolien (Mehrschichtfolien) aus Polyanilin und einer oder mehrerer Polymerschichten, dadurch gekennzeichnet, daß auf einem Polyanilinfilm eine poröse Basisschicht bestehend aus Ethylcellulose, Polyetheramide/-imide, Polyvinylidendifluorid, Celluloseacetat oder Polyacrylnitril aus der Flüssigphase aufgebracht wird.
2. Verfahren zur Vorbehandlung und Vernetzung bzw. Kombination eines Polyanilinfilmes mit Polymerverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyanilinfilm derart hergestellt wird, daß dieser einen Lösungsmittelanteil von 1–30 Gew.-% aufweist.
3. Verfahren zur Ablösung einer nach Anspruch 1 und 2 auf einem Trägersubstrat hergestellten Verbundmembran vom Träger, dadurch gekennzeichnet, daß definierte Mischungen von Alkanen/Alkanonen und Alkoholen mit Wasser zum Ablösen einer auf einem Trägersubstrat hergestellten Verbundmembran eingesetzt werden.
4. Die Behandlung einer nach Anspruch 1 und 2 hergestellten Verbundmembranen mit organischen und anorganischen Säuren und Basen, dadurch gekennzeichnet, daß während, vor oder nach eines Permeationsvorganges durch Zuführung von Säuren oder Basen der Stoffdurchgang durch die Membran reversibel verändert werden kann.
5. Anwendung der nach Anspruch 1 hergestellten Verbundfolie, dadurch gekennzeichnet, daß diese zu Gastrennungszwecken, Pervaporation oder Trennaufgaben in der Flüssigphase eingesetzt wird.
6. Anwendung der nach Anspruch 1 hergestellten Verbundfolie, dadurch gekennzeichnet, daß diese 1) zur Abschirmung elektromagnetischer Strahlung 2) zur Abschirmung von IR-Strahlung 3) zur Abschirmung bestimmter Spektralbereiche des sichtbaren Lichtes 4) als Leitungsmedium für Protonen und/oder Elektronen

(PEM Membran für Brennstoffzelle) 5) für Sensor-Anwendungen 6) oder für Trennaufgaben zum Einsatz kommt, bei denen elektromagnetische oder elektrische Felder an oder in der Folie deren Trenneigenschaften beeinflussen.

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen



**Abbildung 1: REM Aufnahme einer Polyanilin/ PVDF- Verbundmembran;
Vergrößerung ca. 1000 fach**



**Abbildung 2: REM-Aufnahme einer Polyanilin/ Celluloseacetat
Verbundmembran; Vergrößerung ca. 1000-fach.**

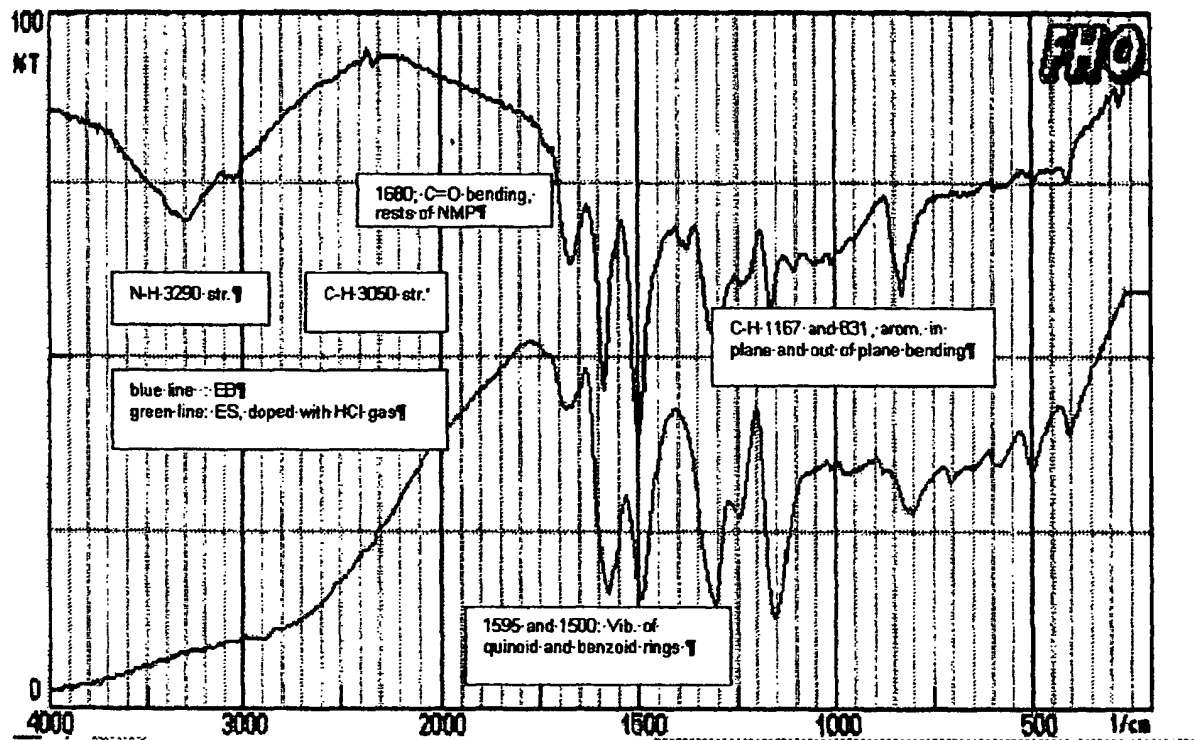


Abbildung 3: Typisches IR-Spektrum einer nicht dotierten (untere Linie) und einer dotierten (obere Linie) Polyanilin-schicht.

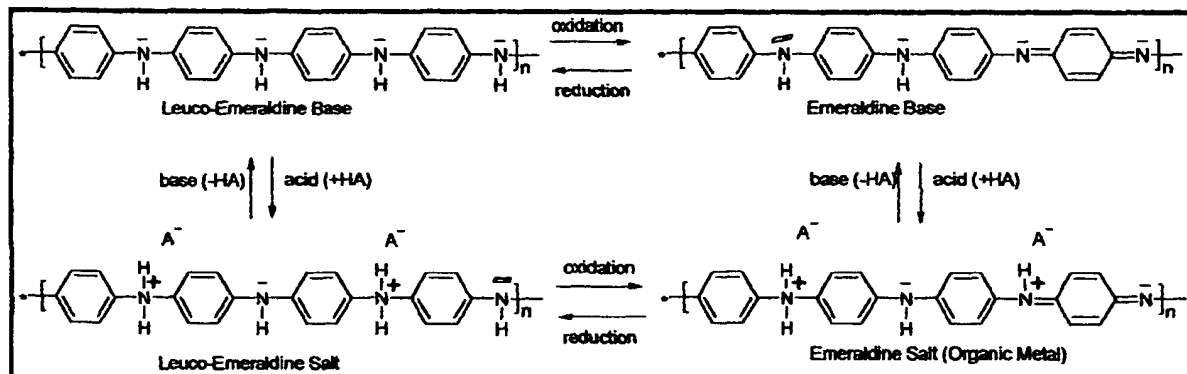


Abbildung 4: Reversibel ineinander umwandelbare Formen des Polyanilins

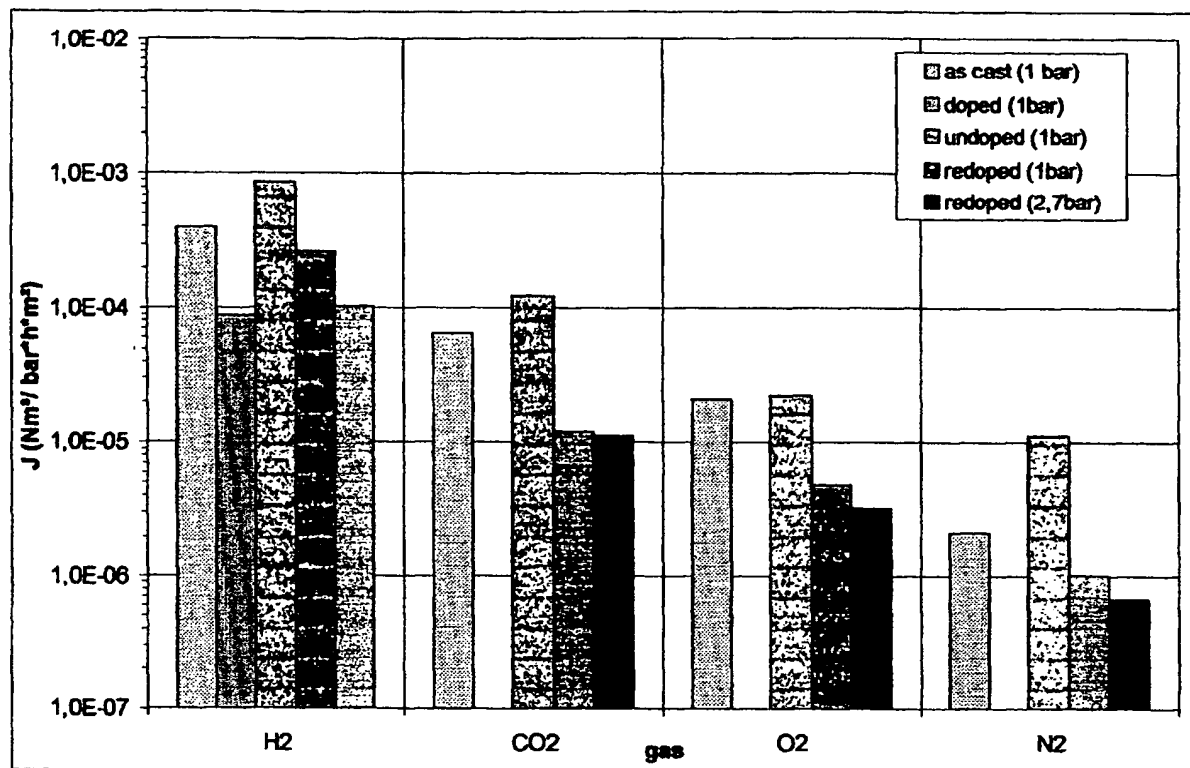


Abbildung 5: Permeation verschiedener Gase (Mittelwerte) durch reine Polyanilinmembranen in unterschiedlich dotierten Zuständen. $A=9,6\text{cm}^2$, $t\text{ PANi}=10\text{-}15\mu\text{m}$, $p=1\text{-}2,7\text{bar}$; Ergebnisse aus eigener Untersuchungen.

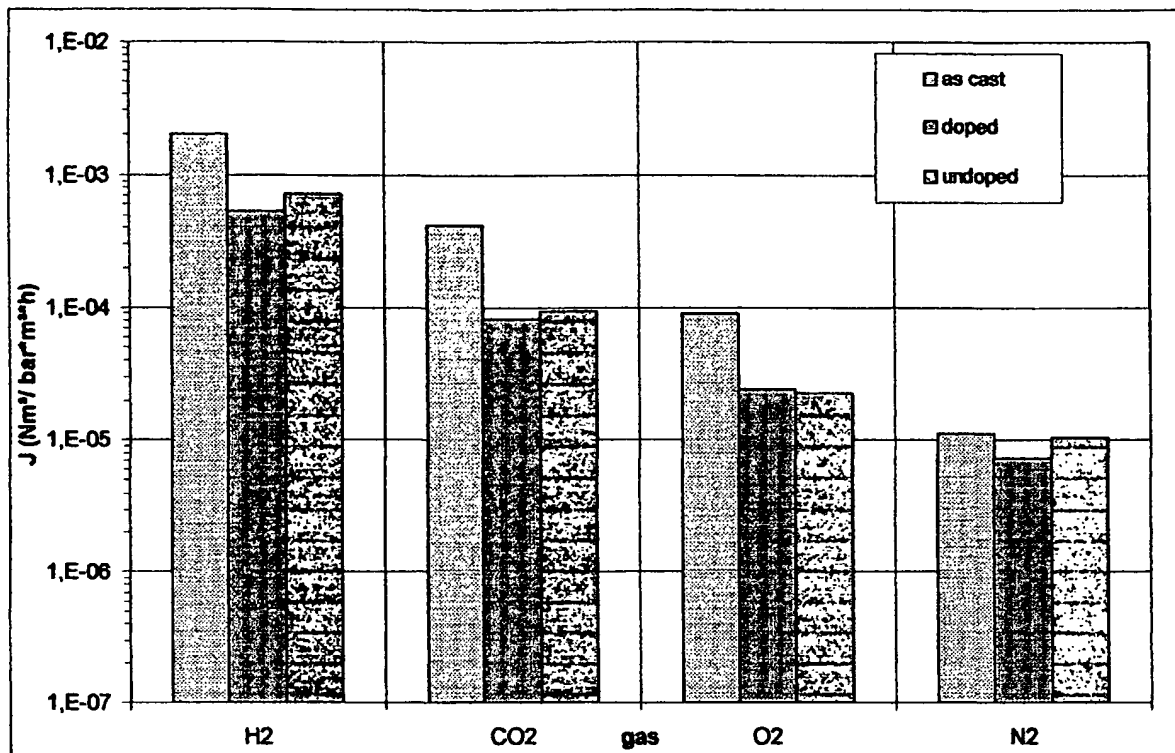


Abbildung 6: Permeation verschiedener Gase (Mittelwerte) durch *Verbundmembran auf Polyanilinbasis (Erfindung)* in unterschiedlich dotierten Zuständen. $A=9,6\text{cm}^2$, $t\text{ PAni}=10\text{-}15\mu\text{m}$ $p=1\text{-}2,7\text{bar}$; Ergebnisse aus eigener Untersuchungen

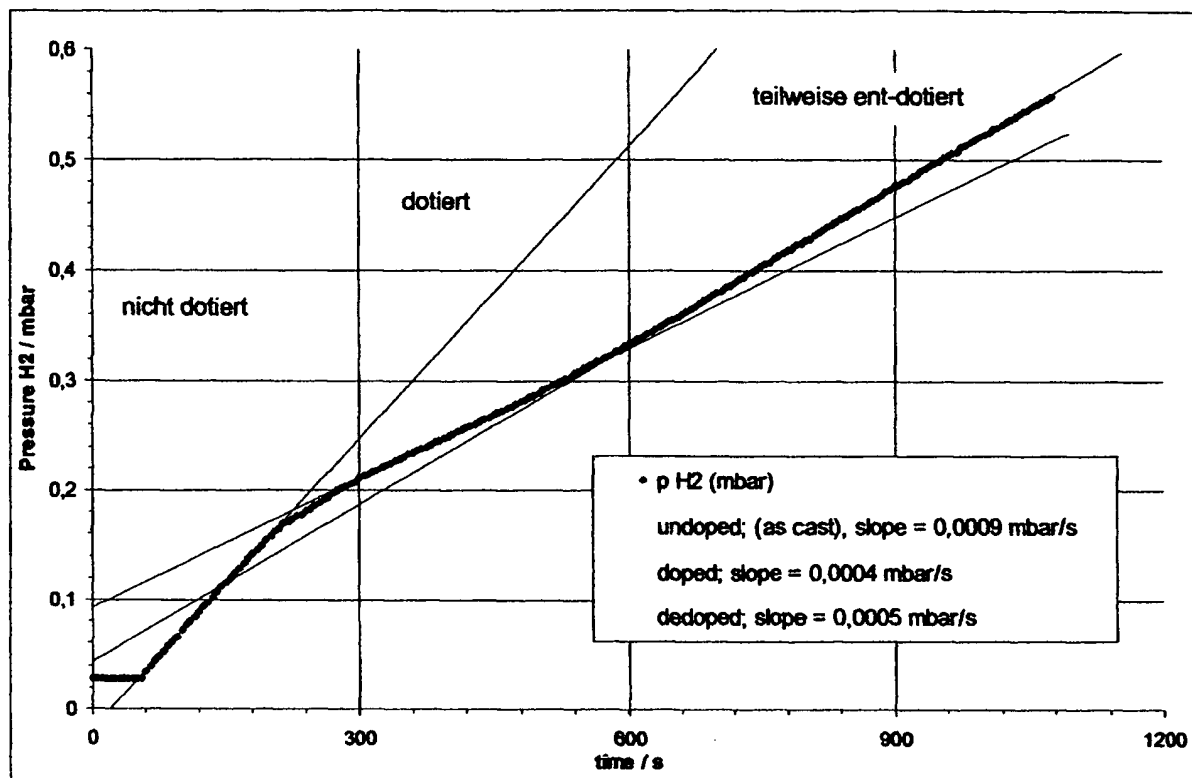


Abbildung 7: Permeation von Wasserstoff durch Verbundmembran auf Polyanilinbasis (Erfindung) in unterschiedlich dotierten Zuständen; $p_{\text{feed}}(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$. Membran-Zustände: as cast (erster, nicht dotierter Zustand), doped (dotiert), dedoped (ent-dotiert); 60-150s: Permeation von H₂ durch „as cast“ Verbundmembran. 150-420s: Permeation von H₂ (angereichert mit HCl-Gas) durch dotierte Verbundmembran; 580-1000s: Permeation von H₂ (angereichert mit NH₃) durch ent-dotierte Verbundmembran.

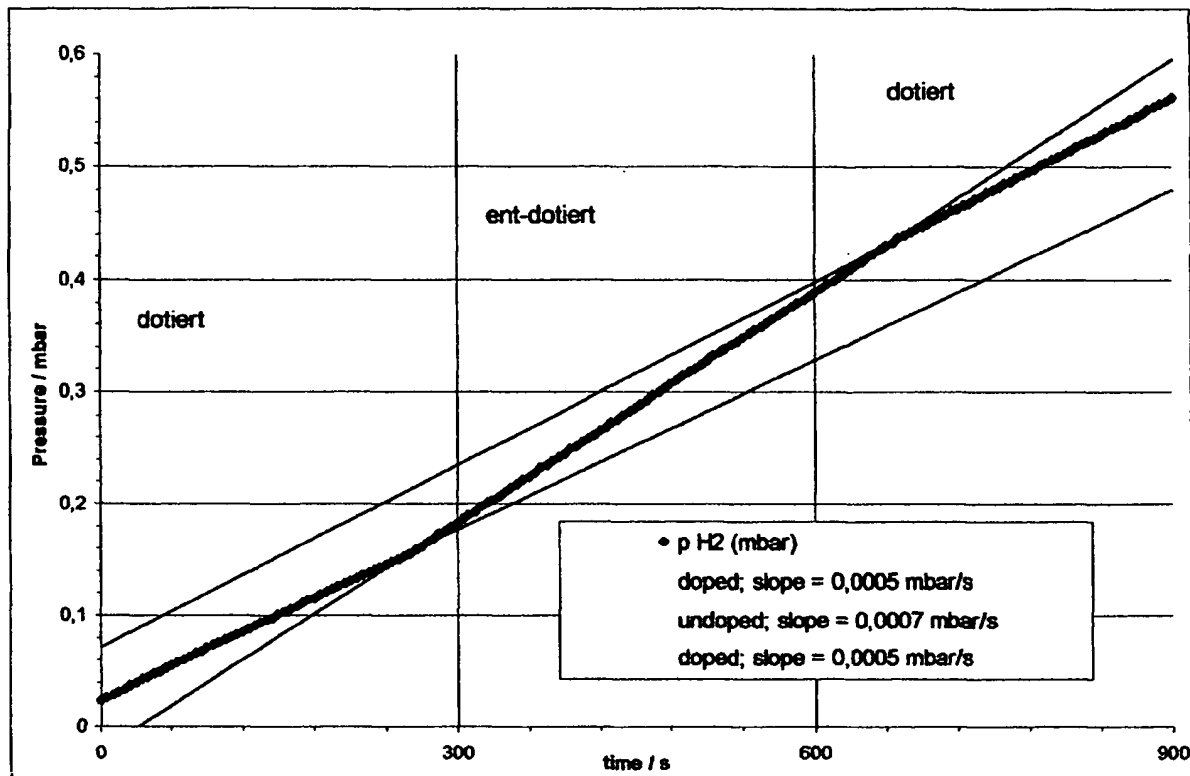


Abbildung 8: Permeation von Wasserstoff durch Verbundmembran auf Polyanilinbasis (Erfindung) in unterschiedlich dotierten Zuständen. $p_{\text{feed}}(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$. Membran Zustände: doped (dotiert), dedoped (ent-dotiert), doped (dotiert); 60-240s: Permeation von H_2 durch dotierte Verbundmembran. 260-660s: Permeation von H_2 (angereichert mit NH_3) durch ent-dotierte Verbundmembran; 660-900s: Permeation von H_2 (angereichert mit HCl -Gas) durch ent-dotierte Verbundmembran.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.